

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2003年 1月24日  
Date of Application:

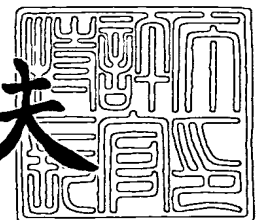
出願番号 特願2003-015516  
Application Number:  
[ST. 10/C]: [JP 2003-015516]

出願人 株式会社ジャパンエナジー  
Applicant(s):

2003年12月 2日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井康夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 FJ150117A1

【提出日】 平成15年 1月24日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C07C 45/66

【発明者】

    【住所又は居所】 埼玉県戸田市新曽南三丁目 1 7 番 3 5 号 株式会社ジャ  
パンエナジー内

    【氏名】 横田 忠史

【発明者】

    【住所又は居所】 大阪府大阪市大正区鶴町五丁目 1 番 1 2 号 高圧化学工  
業株式会社内

    【氏名】 矢野 裕史

【特許出願人】

    【識別番号】 000231109

    【氏名又は名称】 株式会社ジャパンエナジー

    【代表者】 高萩 光紀

【代理人】

    【識別番号】 100096367

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 藤吉 一夫

【手数料の表示】

    【予納台帳番号】 007928

    【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

    【物件名】 明細書 1

    【物件名】 要約書 1

    【包括委任状番号】 0216031

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ケトン化合物の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 アシロインを酸触媒と還元触媒との共存下に、水素存在下で脱水、還元させることを特徴とするケトン化合物の製造方法。

【請求項 2】 請求項 1 に記載の酸触媒がリン酸類または固体酸類であることを特徴とするケトン化合物の製造方法。

【請求項 3】 請求項 1 に記載のアシロインが炭素数 12～18 の 2-ヒドロキシシクロアルカノンであることを特徴とするケトン化合物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明はアシロインからケトン化合物を製造する方法に係り、特には香料等の原体やその中間体として利用される炭素数が 12～18 の大環状ケトン化合物の製造する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

脂肪酸のエステルをベンゼンやトルエン等の不活性溶媒中で金属ナトリウムを作用させると、いわゆるアシロイン縮合によりアシロイン ( $\alpha$ -ヒドロキシケトン) が得られる。この場合、炭素数が 5 以上の脂肪酸のジエステルを用いると分子内縮合により中～大員環のアシロインが生成することが知られており、このアシロインとして、2-ヒドロキシシクロペンタデカノンを用い、脱水・還元反応により、ムスク系香料成分の一つであるシクロペンタデカノンを製造する方法が提案されている (特許第 3087921 号公報、特開 2002-220361 号公報)。

【0003】

この脱水・還元反応には、アシロインを亜鉛と塩酸、硫酸などの鉱酸の存在下に直接還元してケトンとする方法と、先ずアシロインを脱水して、 $\alpha, \beta$ -不飽和ケトンとし、これを水素化してケトンとする、二段階方法が広く知られている。前者の亜鉛-酸の直接還元方法は、亜鉛から二つの電子がアシロインのカルボニ

ル基へ移動した後、 $\alpha$  位の水酸基が脱離し、同時に生成したエノラートへ酸のプロトンが付加して反応が進むと考えられており、後者の脱水後、還元される二段階方法とは全く反応機構が異なっている。

#### 【0004】

上記亜鉛-酸の直接還元方法では、化学等量の亜鉛が必要であり、反応と同時に亜鉛が消費されるとともに、亜鉛が単に酸と反応して無駄に消費されるという副反応も生じるため、亜鉛の回収等廃棄物処理上問題があり、さらには還元反応が金属表面でおこるために、鉍酸水溶液と有機溶媒との二相中に亜鉛を高分散させることが必要であり、十分な分散に必要な攪拌を得るためには比較的小容積の反応器を使用する必要がある、生産効率を向上させるためにスケールアップを考えた場合には問題があった。

#### 【0005】

一方、二段階方法は、脱水反応と水素化反応とは別々の工程として行われ、脱水反応終了後に、一旦生成物を分離し、別の反応容器に移し、水素化反応を行うため、反応操作が煩雑であり、コストを押し上げる要因になっていた。

#### 【0006】

##### 【特許文献1】

特許第3087921号公報公報

##### 【特許文献2】

特開2002-220361号公報

#### 【0007】

##### 【発明が解決しようとする課題】

本発明は上記問題を解決するもので、本発明の目的は、一つの反応容器内で、効率良くアシロインを脱水・還元してケトン、特に、炭素数12～18の2-ヒドロキシシクロアルカノンから大環状ケトンを製造する方法を提供することにある。

#### 【0008】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明者は、上記課題を解決すべく鋭意研究を進めた結果、驚くべきことにア

シロインを酸触媒と還元触媒との共存下に水素存在下で反応させると、脱水と還元反応が同時に進行し、しかも脱水反応後に還元反応を個別に行う二段階方法より収率が高くなることを見だし、本発明に想到した。

#### 【0009】

すなわち、本発明は、アシロインを、リン酸類または固体酸類等の酸触媒と還元触媒との共存下に、水素存在下で脱水、還元させることからなるケトン化合物の製造方法で、特に、前記アシロインとして、炭素数12～18の2-ヒドロキシシクロアルカノンを用いることからなるものである。

#### 【0010】

##### 【発明の実施の態様】

本発明の原料であるアシロインは、脂肪酸のエステルをベンゼンやトルエン等の不活性溶媒中で金属ナトリウムと作用させる、いわゆるアシロイン縮合により得られるアシロイン（ $\alpha$ -ヒドロキシケトン）であれば、特に支障なく適用できる。

#### 【0011】

特に、炭素数12～18の直鎖アルカンジカルボン酸のジエステルをベンゼンやトルエン等の不活性溶媒中で金属ナトリウムと作用させて得られる2-ヒドロキシシクロアルカノンを本発明の原料として用いると、ムスク系香料成分として有用な大環状ケトンを得ることができる。

#### 【0012】

本発明は、アシロインをリン酸類または固体酸類等の酸触媒と還元触媒との共存下に脱水、還元させるものであるが、この場合の酸触媒としては、リン酸類、例えばオルトリン酸、メタリン酸、ピロリン酸等のポリリン酸、あるいは固体酸類、例えば、シリカアルミナ、ゼオライト、ジルコニアおよび／またはアルミナに硫酸を担持させた硫酸ジルコニアまたは硫酸ジルコニアアルミナ等（特公昭59-6181号公報、特開平11-809727号公報等参照）を用いることができる。

#### 【0013】

一方、還元触媒としては、ニッケル触媒、コバルト触媒、銅触媒、パラジウム

触媒、白金触媒、ルテニウム触媒、ロジウム触媒等が例示できる。

#### 【0014】

これらの触媒の使用量は、触媒の種類、活性度によって異なるが、酸触媒においては、例えばリン酸類の場合は、アシロイン1質量部に対して0.01～0.5質量部、固体酸類の場合は、アシロイン1質量部当たり0.01～1質量部の範囲から適宜選定することが好ましい。また、還元触媒においては、アシロイン1質量部当たり0.001～0.1質量部の範囲から適宜選定することが好ましい。

#### 【0015】

本発明の反応は溶媒を用いなくとも進行するが、実作業においては溶媒を用いて溶液の形態で行うことが好ましい場合もある。溶媒を用いる場合は本反応に不活性なものであれば特に支障なく使用できるが、利便性の面から飽和炭化水素、芳香族炭化水素を用いることが好ましい。この場合の溶媒の使用量は多すぎると反応が遅くなり、一定容積当たりの反応効率が悪くなるなどの不都合を生じるため、アシロインの濃度が0.1モル/リットル以上になるような範囲から適宜選定すると良い。

#### 【0016】

反応温度は0～400℃、好ましくは150～300℃とすると良く、常圧の水素ガス封入下で行うのが簡便であるが、水素ガスをバブリングしてもよく、又、オートクレーブを用いて、0.01～5MPaの水素加圧下で実施してもよい。さらには、充填した触媒中を反応液と水素ガスを並流させる流通方式で行ってもよい。

#### 【0017】

得られた反応生成物は蒸留やクロマトグラフィー等の常法で精製することができる。

#### 【0018】

以下に、具体例を挙げ、本発明を説明するが、本発明の範囲はこれらに限定されるものではない。

#### 【0019】

#### 【実施例】

## (実施例 1)

500ml容のオートクレーブに、2-ヒドロキシシクロペンタデカノン15.6g、トルエン198g、シリカアルミナ触媒（触媒化成社製HA）3.5g、5%Pd/カーボン（エヌ・イー・ケムキャット製5C-50W）0.44gを加え、1MPaの水素加圧下で攪拌しながら加熱し、250℃で反応させた。反応開始後、1時間、3時間、5時間後の反応液に内部標準物質としてデカリンを加え、ガスクロマトグラフィーで定量し、2-ヒドロキシシクロペンタデカノンに対するシクロペンタデカノンの収率を算出した。この結果を表1に示した。

## 【0020】

## (比較例 1)

500ml容のオートクレーブに、2-ヒドロキシシクロペンタデカノン15.6g、トルエン198g、シリカアルミナ触媒（触媒化成社製HA）3.5gを加え、攪拌しながら加熱し、250℃で反応させた。反応開始後、1時間、3時間、5時間後の反応液に内部標準物質としてデカリンを加え、ガスクロマトグラフィーで定量し、2-ヒドロキシシクロペンタデカノンに対するシクロペンタデセノンの収率を算出した。この結果を表1に示した。

## 【0021】

## 【表1】

	1 時間	3 時間	5 時間
実施例 1	62%	96%	93%
比較例 1	29%	61%	73%

## 【0022】

この結果、仮に比較例1で得られたシクロペンタデセノンを100%シクロペンタデカノンに転化できたとしても、明らかに直接脱水・還元を行った実施例1の方が、収率が高いことが分かる。

## 【0023】

## (参考例 1)

500ml容のオートクレーブに、2-ヒドロキシシクロペンタデカノン15.6g、トルエン198g、5%Pd/カーボン（エヌ・イー・ケムキャット製5C-50W）0.

44gを加え、1MPaの水素加圧下で攪拌しながら加熱し、250℃で反応させた。反応開始後、1時間、3時間、5時間後の反応液に内部標準物質としてデカリンを加え、ガスクロマトグラフィーで定量し、2-ヒドロキシシクロペンタデカノンの転化率を算出した。この結果を表2に示した。

#### 【0024】

(参考例2)

500ml容のオートクレーブに、シクロペンタデカノン15.4g、トルエン185g、シリカアルミナ触媒（触媒化成社製HA）3.5gを加え、1MPaの水素加圧下で攪拌しながら加熱し、250℃で反応させた。反応開始後、1時間、3時間、5時間後の反応液に内部標準物質としてデカリンを加え、ガスクロマトグラフィーで定量し、シクロペンタデカノンの残存率を算出した。この結果を表2に示した。

#### 【0025】

【表2】

	1時間	3時間	5時間
参考例1	0%	0%	0%
参考例2	89%	76%	71%

#### 【0026】

参考例1の結果から、アシロインは還元反応条件下では全く反応しておらず、本発明の方法では、脱水反応と還元反応が同一容器内で同時に進行していることが分かる。また、参考例2からは、目的物のケトンが脱水反応条件下に長くあると、別のものに変化することを示している。しかしながら、本発明の方法のように脱水・還元反応の両条件下にあると、この変化がほとんど生じていないことが分かる。

#### 【0027】

##### 【発明の効果】

本発明は、一つの反応容器内で脱水反応と還元反応を同時に、しかも収率良く行うことができるため、効率良くアシロインを脱水・還元してケトンを製造できるという格別の効果を奏する。



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 一つの反応容器内で、効率良くアシロインを脱水・還元してケトン、特に、炭素数12～18の2-ヒドロキシシクロアルカノンから大環状ケトンを製造する方法を提供すること

【解決手段】 アシロインを酸触媒と還元触媒との共存下に、水素存在下で脱水、還元させることからなるケトン化合物の製造方法で、特に、前記アシロインとして、炭素数12～18の2-ヒドロキシシクロアルカノンを用いることからなる。

【選択図】 な し

特願 2 0 0 3 - 0 1 5 5 1 6

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 2 3 1 1 0 9 ]

1. 変更年月日

1 9 9 2 年 1 2 月 2 8 日

[変更理由]

名称変更

住 所

東京都港区虎ノ門二丁目 1 0 番 1 号

氏 名

株式会社日鉱共石

2. 変更年月日

1 9 9 3 年 1 2 月 8 日

[変更理由]

名称変更

住 所

東京都港区虎ノ門二丁目 1 0 番 1 号

氏 名

株式会社ジャパンエナジー